



# KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020000022014 (43) Publication.Date. 20000425

(21) Application No.1019980053575 (22) Application Date. 19981208

(51) IPC Code:

H01L 21/74

(71) Applicant:

GENITECH CO., LTD.

LEE, JI HWA

(72) Inventor:

HWANG, UI SEONG

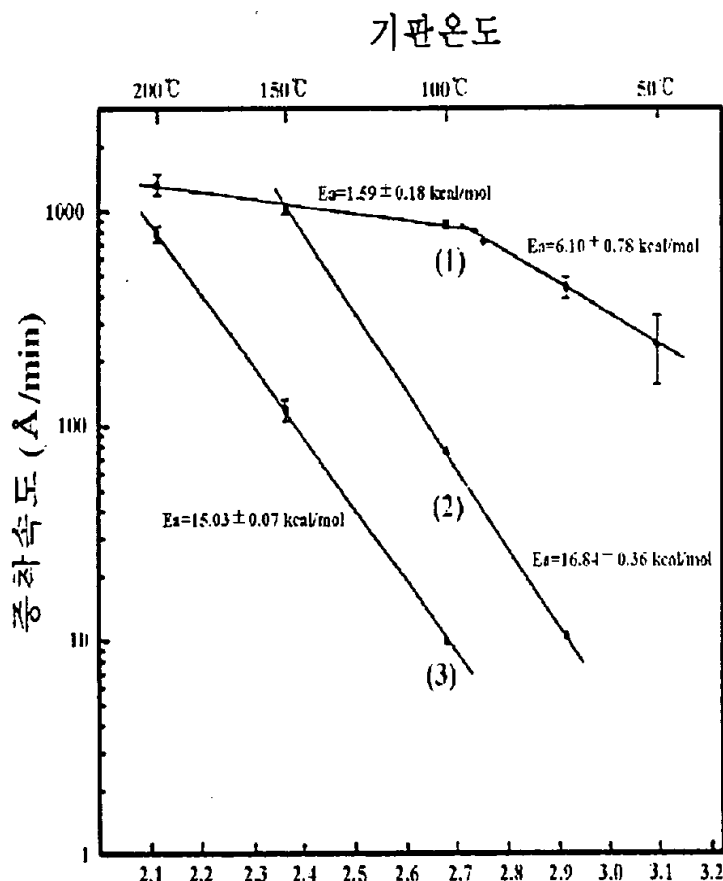
LEE, JI HWA

(30) Priority:

(54) Title of Invention

CVD METHOD USING SURFACE CATALYST

Representative drawing



(57) Abstract:

PURPOSE: A CVD(chemical vapor deposition) method using surface catalyst is provided to enhance surface reaction speed without affecting step coverage, thereby quickly forming films.

CONSTITUTION: In a CVD method supplying gaseous raw material to form a film on a substrate, the CVD method is characterized in that catalyst chemical species which isn't embedded in the film formed during deposition process and moves to the surface of the film to promote the surface deposition reaction of the gaseous raw material are induced to form the film. The gaseous raw material may be supplied after the catalyst chemical species are previously deposited on the substrate or may be supplied together the catalyst. In this case, the film is a copper film, and the catalyst chemical species are halogen elements.

COPYRIGHT 2000 KIPO

if display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	(11) 공개번호	특 2000-0022014
H01L 21/74	(43) 공개일자	2000년 04월 25일
(21) 출원번호	10-1998-0053575	
(22) 출원일자	1998년 12월 08일	
(30) 우선권주장	1019980037521	1998년 09월 11일 대한민국 (KR)
(71) 출원인	지니텍 주식회사	이경수
	대전광역시 대덕구 신일동 1694-50이지화	
	서울특별시 관악구 신림9동 건영3차아파트 4-805	
(72) 발명자	이지화	
	서울특별시 관악구 신림9동 건영3차아파트 4-805	
	활의성	
	경기도 광명시 하안동 30번지 고층주공아파트1012-1008 (9동 4반)	
(74) 대리인	허진석	

심사청구 : 없음

(54) 표면 촉매를 이용한 화학 증착방법

요약

막의 형성 속도를 높이기 위해 촉매 화학종을 도입한 화학 증착방법에 관해 개시하고 있다. 본 발명은, 화학 증착과정 중 형성되는 막에 매몰되지 않고 그 막의 표면으로 이동하여 화학 증착용 기체 원료의 표면 증착반응을 촉진하는 촉매 화학종을 도입하여 막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 형성되는 막에 대해 좋은 단차피복성 및 빠른 증착속도를 얻을 수 있다.

도표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 마이오딘 화합물 첨가 유무에 따른 구리 박막의 증착속도 변화를 기판 온도와 관련하여 도시한 그래프;  
도 2a 및 2b는 증착된 박막의 표면에 대한 반사도 변화를 증착시간과 박막 두께에 대해 각각 도시한 그래프들;  
도 3a 및 3b는 여러 가지 기판 온도 조건하에서 마이오딘 화합물을 반응기에 첨가하면서 구리 박막을 증착할 때 증착시간과 박막 두께에 대한 반사도 변화를 각각 도시한 그래프들;  
도 4a 내지 4c는 증착된 구리 박막 표면의 주사전자현미경(SEM) 사진들;  
도 5a 내지 5c는 증착된 구리 박막 표면의 거칠기를 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 분석한 데이터들;  
도 6은 증착된 구리박막들의 결정구조를 X-선 회절분광기(XRD)로 분석한 데이터; 및  
도 7은 본 발명에 따라 첨가제로 사용한 마이오딘화탄의 분압과 구리 박막 증착속도와의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 화학 증착방법에 관한 것으로, 막의 형성 속도를 높이기 위해 촉매 화학종을 도입한 화학 증착방법에 관한 것이다.

반도체 소자의 고집적화에 따른 회로 패턴의 미세화 및 기판 표면의 요철 증가에도 불구하고 균일한 두께의 막을 형성해야 할 필요성은 더욱 커지고 있다. 한 예로 구멍의 지름이 약 100nm이고 그 증착비가

10에 이르는 접착층을 메우는 것은 반도체 분야에서 반드시 해결해야 할 숙제이다. 화학 증착법에 의하면 요철이 있는 표면에도 균일한 두께의 막을 형성할 수 있는 장점이 있다. 그러나 이것은 막의 형성이 표면 반응에 의해 지배될 때만 가능하다. 막의 형성이 기체 원료 사이의 기상 반응이나 막을 형성하고자 하는 기판의 표면에 기체 원료가 도달하는 물질 운반 속도에 영향을 받는다면 화학 증착법으로도 요철이 있는 표면에 균일한 두께의 막을 얻기 어렵다. 이 문제를 해결하기 위해 기판의 온도를 낮추는 방법을 생각할 수 있다. 낮은 온도에서는 기상 반응이 억제되고 표면 반응 속도가 낮아져 물질 운반 속도가 막 형성 속도에 영향을 주지 않는다. 그러나 표면 반응 속도가 낮아지면 막 형성 속도가 낮아져 일정한 두께의 막을 형성하는 데 필요한 시간이 길어지는 문제가 있다.

한편, 최근에 반도체 소자용 배선금속으로서 구리를 채택하는 공정이 주목을 받고 있다. 즉, 반도체 소자의 고속동작에 대한 요구에 의해 도전율이 높은 구리가 종래의 알루미늄 소재를 대체할 가능성이 높아지고 있다. 구리는 도전율이 높기 때문에 반도체 소자의 고속화로 인해 도선에 흐르는 전하량이 증대하더라도 소재의 내성을 유지할 수 있다는 이점을 가진다. 그러나, 구리는 알루미늄에 비해 가공하기 어렵고 또한 산화되기 쉽기 때문에, 이에 따른 난점도 있다. 다시 말해, 가공의 어려움으로 배선회로를 형성하기 위한 식각에 많은 시간이 소요된다. 따라서, 구리배선의 하부에 위치할 절연막을 미리 회로 도선부에 따라 식각해 내고 그곳에 구리를 형성시키는 다마신(damascene)공법이 주로 적용될 수도 있다. 한편, 구리박막을 형성시키는 방법으로는 현재 도금방식이 많이 적용되고 있으나, 기존 반도체 공정과의 정합성을 위해서는 화학 증착공정 또는 스퍼터링공정을 적용하는 것이 바람직하다.

이와 같이 화학 증착에 의해 구리 금속막을 형성하는 방법이 노르만 등의 미국 특허 제 5,085,731호, 제 5,094,701호, 제 5,098,516호에 공개되어 있다. 상기 특허의 기술에서는, 증기압이 높은 Cu<sup>++</sup>-헥사플루오로아세틸아세토네이트-L 착물을 화학 증착 원료로 사용하여 구리 금속을 화학 증착하였다. 여기서, L은 중성 루이스 염기를 나타낸다. 이러한 구리<sup>++</sup> 화합물을 원료로 써서 200°C 이하의 기판 온도에서도 불순물이 거의 포함되지 않은 순수한 구리 막을 형성할 수 있었다. 그러나 이 원료를 사용하여 구리 막을 증착한 다른 보고에 따르면, 기판 온도 200°C 전후에서 구리 막을 증착할 경우, 막 성장 속도가 500Å/min 이하로 낮을 뿐 아니라 성장된 막의 표면이 거칠다는 문제가 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 기술적 과제는 단차피복성 등에 영향을 주지 않고도 표면 반응 속도를 높임으로써 빠른 속도로 막을 형성할 수 있게 하는 화학 증착방법을 제공하는 데 있다.

### 발명의 구성 및 작용

상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 기체 상태의 원료를 공급하여 기판 상에 막을 형성하는 화학 증착방법에 있어서, 증착과정 중 형성되는 막에 매몰되지 않고 그 막의 표면으로 이동하여 상기 기체 원료의 표면 증착반응을 촉진하는 촉매 화학종을 도입하여 막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 이때, 촉매로 작용하는 화학종을 기판에 미리 흡착시킨 후 화학 증착용 기체 원료를 공급할 수도 있고, 이 촉매 화학종 또는 이를 생성할 수 있는 화합물을 화학 증착용 기체 원료와 함께 공급할 수도 있다. 이 경우, 상기 막으로 구리막, 상기 촉매 화학종으로 팔로겐 원소, 바람직하게는 아이오딘을 사용할 수 있다.

이 때, 아이오딘 원자를 도입하기 위해, 아이오딘 분자(I<sub>2</sub>), 탄소를 8개 이하로 포함한 알케인 중에서 수소가 최대 4개까지 아이오딘으로 치환된 것, 상기 아이오딘 치환 알케인의 나머지 수소 중 적어도 일부가 플루오르 또는 염소로 치환된 것, 및 아래 화학식 1의 화합물로 구성된 아이오딘 원자 포함물질 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다.

### 화학식 1

R1

단, 상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬카보닐, 카복시, 또는 에테르이거나 이 치환기의 알킬 그룹에서 수소가 플루오르나 염소로 치환된 것을 나타낸다.

이와 같은 방법으로 기판 표면에 아이오딘 원자를 도입하면, 도입하지 않은 경우에 비해 같은 원료로부터 같은 온도에서 훨씬 더 빨리 막을 형성할 수 있다. 또한 이렇게 형성한 막은 아이오딘 없이 형성한 막보다 표면이 평탄하다.

한편, 린 등이 1992년 물리화학지(Journal of Physical Chemistry) 제96권, 8529쪽 이하에 보고한 바에 의하면, 구리 단결정의 (111) 표면에서 아이오딘화에탄이 120K 이하의 낮은 온도에서도 아이오딘과 에틸기가 분리되어 247K에서 에틸기는 베타-수소를 표면에 남겨두고 에탄으로 탈착하며 흡착된 수소는 247K에서 다른 에틸기와 결합하여 에탄으로 탈착하거나 320K에서 수소 분자로 탈착하며 아이오딘은 950K까지도 표면에 남는다는 것을 알 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세히 설명한다. 그러나 본 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니고, 단지 예시로서 제시된 것이다.

### [비교예 1]

본 발명의 실시예와 비교하기 위한 구리 막을 다음과 같은 화학 증착방법으로 형성하였다. 우선, 질소 분위기에서 티타늄을 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)에 의해 형성한 질화티타늄을 규소 단결정 위에 올린 것을 1cm×1cm 크기로 잘라 기판으로 사용하였다. 이 기판을 넣은 반응기를 로터리 펌프를 써서 수 mTorr의 압력까지 배기한 후 아르곤을 20sccm의 유속으로 반응기에 도입하여 잔류 기체를 제거하였다. 구리 원료를 담은 버블러(bubbler)를 30°C로 유지한 항온조에 담고 버블러와 반응기를 연결

하는 판도 30°C로 유지하였다. 적외선 램프로 기판을 30°C 내지 300°C로 가열하였다. 아르곤을 20sccm의 유속으로 구리-헥사플루오로아세틸아세토네이트-비닐트리메틸실란에서 버블링하여 구리 원료를 반응기로 공급하여 구리 막을 기판 위에 형성하였다. 구리 결정립들의 생성 및 성장과 구리 막의 표면 거칠기를 추적하기 위하여, 이러한 구리 증착과 동시에 헬륨-네온 레이저 빛을 기판에 쏘일 때 반사되는 빛의 세기 변화를 기록하였다.

여러 가지 기판 온도에서 상기 구리 원료만을 도입하여 구리 막을 화학 증착하였다. 각 기판 온도에서 구리 막의 증착속도를 도 1의 데이터 (3)에 나타내었다.

#### [실시예 1]

비교예 1과 동일한 조건에서 구리 원료만을 공급하여 구리를 화학 증착하던 중 구리 원료의 공급을 멈추고 아이오딘화에탄을 반응기에 도입한 후 아르곤을 20 sccm의 유속으로 흘러 반응기에 남은 아이오딘화 에탄을 제거하였다. 다시 구리 원료만을 아르곤 운반 기체로 공급하여 최대 1 $\mu$ m 두께까지 구리 막의 화학 증착을 계속하였다.

각 기판 온도에서 구리 막의 증착속도를 도 1의 데이터 (2)에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 같은 온도 의 경우 실시예 1의 증착속도가 비교예 1의 것보다 7 내지 10배 더 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 마 이오딘화에탄이 표면에서 분해하여 생긴 촉매 화학종이 구리 원료의 분해를 촉진하였기 때문이라고 설명 할 수 있다. 또한 7 내지 10배로 늘어난 막의 증착속도가 최대 1 $\mu$ m 두께까지 구리 막을 형성할 때까지도 그대로 유지되는 것으로부터 이 촉매 화학종이 막 속에 묻히거나 기체 상태로 달아나지 않고 성장하는 막 표면에 계속 존재한다고 추정할 수 있다.

#### [실시예 2]

비교예 1과 동일한 조건에서 아이오딘화에탄을 60mTorr의 분압으로 상기 구리 원료와 함께 공급하여 구 리를 화학 증착하였다. 각 기판 온도에 대한 구리 막의 증착속도를 도 1의 데이터 (1)에 나타내었다. 기 판 온도가 100°C일 경우, 실시예 2의 증착속도가 비교예 1의 것보다 약 100배 정도 향상되었음을 알 수 있다. 50°C의 낮은 기판 온도에서 구리 원료만을 공급할 경우에는 막이 형성되지 않았지만, 실시예 2의 경우에서는 이러한 낮은 기판 온도에서도 250Å/min라는 속도로 막을 형성할 수 있었다.

실시예 1과 2에서, 증착 온도가 50 내지 200°C일 때 증착한 구리 막의 비저항은 2.01±0.13mΩ로서 순 수한 구리의 비저항인 1.7mΩ에 가까웠다. 특히 아이오딘화에탄을 동시에 공급하여 기판 온도 50°C에서 화학 증착한 구리 박막도 높은 전기 전도도를 나타내었다. 그에 비해 구리 원료만을 사용하여 기판 온도 130°C 이하에서 증착한 구리 막은 낮은 전기 전도도를 보였는데, 이는 결정립 경계에서의 전자 산란에 기인한 것으로 추정된다.

실시예 1과 2에서 증착한 구리 막을 오제(Auger) 전자 분광기로 분석하였다. 분광기의 검출 한계 안에서 구리를 제외한 다른 불순물, 예컨대 아이오딘, 산소, 탄소 등은 검출되지 않았다.

한편, 비교예 1과 실시예 1, 2에 의해 각각 구리 박막을 형성하면서 측정한 헬륨-네온 레이저 빔(파장 632.8nm)에 대한 반사도의 변화를 도 2a 및 2b에 나타내었다. 도 1에서와 마찬가지로 여기에서도, 비교 예 1에 대한 데이터를 (1)로, 실시예 2에 대한 데이터를 (2)로, 실시예 2에 대한 데이터를 (3)으로 각각 에 나타내었다. 도 2a는 증착시간에 따른 반사도의 변화를 보인 것이고 도 2b는 증착속도가 일정하다는 가 정 아래 도 2a를 계산한 막의 두께에 따라 다시 나타낸 것이다. 도 2b에서 볼 수 있듯이 구리 원료만을 정 량 아래 도 2a를 계산한 막보다 아이오딘화에탄을 공급한 경우가 더 큰 반사도를 나타내었다. 표면이 거칠 경 우, 조사된 레이저 빔이 난반사되어 여러 방향으로 흩어지기 때문에 반사도가 낮다. 이 결과로부터 아이 오딘화에탄을 잠시 공급한 후 구리 원료만을 공급한 경우, 아이오딘화에탄과 구리 원료를 동시에 공급한 경우, 구리 원료만을 공급한 경우의 순서로 막의 표면이 평탄함을 알 수 있다.

실시예 2에서 기판 온도가 각각 (1) 50, (2) 100, (3) 150, (4) 200°C일 때 아이오딘화에탄과 구리 원료 를 동시에 공급하여 증착한 막의 반사도를 도 3a 및 3b에 나타내었다. 도 3a는 증착시간에 대한 반사도 변화를, 도 3b는 막의 두께에 대한 반사도 변화를 각각 나타낸 것이다. 증착 온도가 낮을수록 막이 더 평탄한 것을 알 수 있다. 이 결과는 낮은 온도에서 구리의 결정립이 작게 형성되는 데 기인한 것으로 보 인다.

비교예 1과 실시예 1, 2의 조건에서 기판 온도가 150°C일 때 형성한 구리 막들의 표면의 미시적 형상을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 각각 도 4c, 4a, 4b에 차례로 나타내었다. 각 막의 표면 거칠기를 원자 가력 현미경(Atomic Force Microscope; AFM)으로 분석하여 얻은 3차원 이미지 및 근제곱평균 거칠기를 각각 도 5c, 5a, 5b에 차례로 나타내었다. 도 4a 내지 5c의 결과를 참조하면, 구리 원료만을 공급하여 형성한 막의 표면보다 아이오딘화에탄을 함께 공급하여 형성한 막의 표면이 더 평탄함을 알 수 있다.

비교예 1과 실시예 1, 2에 의해 형성한 막에 대한 X선 회절 무늬를 도 6의 (3), (1), (2)에 차례로 나타 내었다. 화학 증착 중에 아이오딘화에탄을 구리 원료기체와 함께 공급한 실시예 2의 경우, 구리(111) 회 절 봉우리의 세기가 크게 증가하였는데, 이 결과를 보면 (111) 방향으로 정렬한 구리의 결정립들이 많은 것을 알 수 있다. 화학 증착 중에 아이오딘화에탄을 공급한 경우 결정립들이 나란한 방향으로 성장하는 것 이 표면의 평탄화에 기여한다고 설명할 수 있다.

#### [실시예 3]

실시예 2의 조건에서 기판의 온도를 100°C로 고정하고 여러 가지 아이오딘화에탄의 분압에서 구리 막을 화학 증착하였다. 아이오딘화에탄의 분압에 따른 증착속도를 도 7에 나타내었다. 아이오딘화에탄의 분압 이 5 내지 60mTorr인 경우에 증착속도는 아이오딘화에탄의 분압에 거의 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있 다.

#### [실시예 4]

다른 것은 실시예 2의 조건과 동일하게 한 상태에서 아이오딘화에탄 대신 아이오딘화메탄을 60mTorr 분

알로 공급하며 구리 막을 화학 증착하였다. 실시예 2에서와 증착속도가 거의 같았고 기판 온도 70 내지 200°C의 범위에서 형성한 구리 막의 비저항도  $2.03 \pm 0.23 \Omega$  으로 실시예 2의 경우와 거의 같았다.

### 발명의 효과

따라서, 본 발명에 따라 촉매 화학증을 도입하여 화학 증착을 수행하면 좋은 단차피복성을 유지하면서도 빠른 증착속도를 얻을 수 있다. 또한, 화학 증착 원료만을 공급해서는 막이 형성되지 않는 낮은 온도에서도 촉매 화학증과 화학 증착 원료를 동시에 공급함으로써 막을 형성할 수 있다. 아이오딘을 도입하고 Cu(I) 유기금속화합물을 원료로 써서 금속 구리를 화학 증착하는 경우에는 표면이 평탄한 막을 형성할 수 있다.

### (57) 청구의 범위

청구항 1. 기체 상태의 원료를 공급하여 기판 상에 막을 형성하는 화학 증착방법에 있어서, 증착과정 중 형성되는 막에 매몰되지 않고 그 막의 표면으로 이동하여 상기 기체 원료의 표면 증착반응을 촉진하는 촉매 화학증을 도입하여 막을 형성하는 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 막이 금속 구리 막인 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

청구항 3. 제2항에 있어서, 상기 촉매 화학증이 할로겐 원소인 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

청구항 4. 제3항에 있어서, 상기 할로겐 원소가 아이오딘인 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

청구항 5. 제4항에 있어서, 상기 아이오딘 원자를 도입하기 위해:

아이오딘 분자, 탄소수 8개 이하로 포함한 알케인 중에서 수소가 최대 4개까지 아이오딘으로 치환된 것, 상기 아이오딘 치환 알케인의 나머지 수소 중 적어도 일부가 플루오르 또는 염소로 치환된 것, 및 아래 화학식 1의 화합물로 구성된 아이오딘 원자 포함물질 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

화학식 1

R1

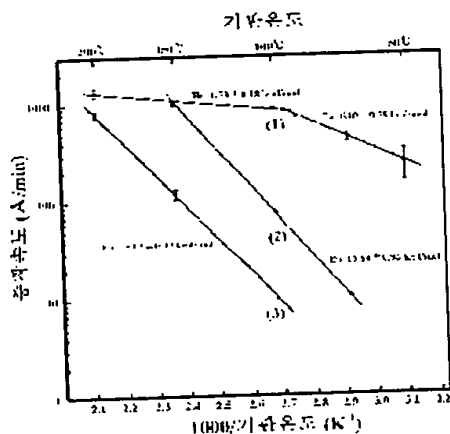
단, 상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 알킬카보닐, 카복시, 또는 에테르이거나 이 치환기의 알킬 그룹에서 수소가 플루오르나 염소로 치환된 것.

청구항 6. 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 화학증을 막 형성 전에 도입하는 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

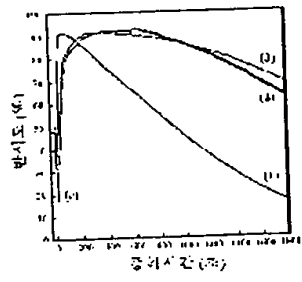
청구항 7. 제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 화학증을 막 형성 중에 도입하는 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

### 도면

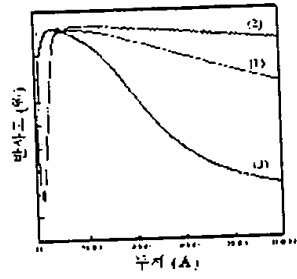
도면1



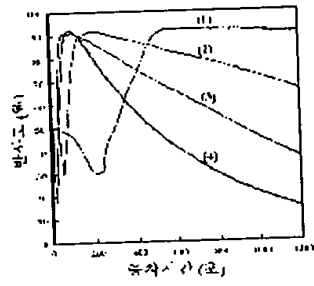
도면2a



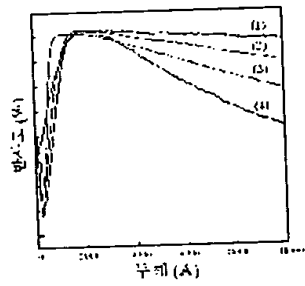
도면2b



도면3a



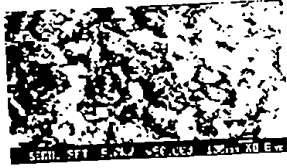
도면3b



도면4a



도면4b



도면4c



도면5a



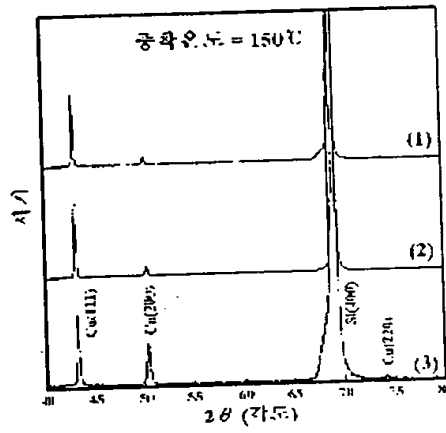
도면5b



도면5c



도 26



도 27

